Über die Einwirkung von

# Phosphortrichlorid auf Diphenyl.

---

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

vorgelegt

von

**August Buss**

aus Berlin.

ACAD. LUGDUNAT. BIBL.

**Rostock.**

Carl Boldt'sche Hof-Buchdruckerei.

1897.

Referent: Herr Professor **A. Michaelis.**

*Seiner lieben Mutter!*

*Der Verfasser.*

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552725_0148

# Einleitung.

Im Jahre 1845 veröffentlichte P. Thénard[1] die ersten Versuche über die Darstellung von organischen Phosphorverbindungen. Er wurde durch die Ähnlichkeit des Phosphors mit dem Arsen dazu bewogen, ein dem Kakodyl $(CH_3)_2 = As - As = (CH_3)_2$ ähnliches Produkt darzustellen.

Einige Zeit später[2] gab derselbe Chemiker eingehendere Nachricht über die fünf verschiedenen Körper, die er durch die Einwirkung von Phosphorcalcium auf Chlormethyl erhalten hatte. Es waren dies drei flüssige und zwei feste Substanzen, von denen die wichtigsten das Trimethylphosphin $P(CH_3)_3$ und der selbstentzündliche, dem Kakodyl entsprechend substituierte Zweifach-Phosphorwasserstoff $(CH_3)_2 - P = P - (CH_3)_2$ sind.

Die Schwierigkeiten und die Gefahr bei der Darstellung dieser Körper bewirkten jedoch, dass die Untersuchungen über diese organischen Phosphorverbindungen lange Zeit hindurch ruhten, bis durch A. Cahours und A. W. v. Hofmann im Jahre 1855[3] die Versuche wieder aufgenommen werden. Es scheint, als ob die Worte

[1] Comptes rendus 21, 144.
[2] Comptes rendus 25, 892.
[3] Comptes rendus 41, 831.

Thénard's in seiner zweiten Abhandlung[1] diese lange Pause in den Forschungen über jenes interessante Material bewirkt habe:

> „Il m'a fallu beaucoup de temps, beaucoup de persévérance; j'ai rencontré souvent des difficultés de toûte espèce, quelque fois même des dangers réels, dont je parle ici pour mettre en garde ceux qui voudraient tenter de semblables recherches."

A. Cahours und A. W. v. Hofmann veröffentlichten dann 1857 weitere Studien über diese Phosphine[2], bei denen sie im wesentlichen die Gefährlichkeit der Darstellung zu umgehen suchten. Sie liessen Phosphorchlorür $PCl_3$ auf Zinkmethyl $Zn(CH_3)_2$ oder auf Zinkäthyl $Zn(C_2H_5)_2$ einwirken und erhielten auf diese Weise verhältnismässig leicht und bequem Trimethylphosphin bezw. Triäthylphosphin, von denen verschiedene Derivate gewonnen wurden. Damit war nun der Weg gegeben und es fielen die Bedenken, die Thénard den Chemikern eingeflösst hatte.

Jetzt folgten viele Darstellungen von phosphorhaltigen organischen Verbindungen, die alle vom Phosphorwasserstoff $PH_3$ abgeleitet werden können. Je nachdem nun in diesem ein, zwei oder drei Atome Wasserstoff durch organische Radikale ersetzt sind, bezeichnet man sie als primäre, sekundäre oder tertiäre Phosphine.

Während also die tertiären Phosphine zuerst dargestellt wurden, erhielt A. W. v. Hofmann[3] erst in späterer Zeit (1871) die primären und sekundären Phosphine. Er erhitzte Alkyljodid mit Jodphosphonium bei Gegenwart von Zinkoxyd. Das erste Glied der so dargestellten primären Phosphine, das Methylphosphin ist gasförmig vom Siedepunkt — 14°, wohingegen die übrigen flüssig sind. Im Wasser sind diese Verbindungen unlöslich,

[1] Comptes rendus 25, 893.
[2] Liebig's Annal. d. Chemie 104, 1.
[3] Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch. 4, 372.

haben jedoch eine sehr grosse Affinität zum Sauerstoff, sodass sich einige an der Luft sogar von selbst entzünden. Durch rauchende Salpetersäure werden sie zu Alkylphosphorsäuren oxydiert, die man von der unsymmetrischen phosphorigen Säure $HPO(OH)_2$ ableitet. Ihre jodwasserstoffsauren Salze werden durch Wasser zersetzt.

Kurz darauf stellte Hofmann[1] das erste aromatische Phosphin dar und zwar auf dem zuletzt angegebenen Wege: er erhitzte Benzylchlorid mit Jodphosphonium und Zinkoxyd:

$$2\,C_6H_5CH_2Cl + 2\,PH_4J + ZnO =$$
$$2\,P(C_6H_5CH_2)H_2 . HJ + ZnCl_2 + H_2O.$$

Durch nachfolgendes Behandeln mit Alkali erhielt Hofmann das Benzylphosphin, $C_6H_5 . CH_2 . PH_2$, eine farblose, bei 180° siedende Flüssigkeit von recht unangenehmem Geruch. An der Luft oxydiert sich dieselbe sofort.

Aus den vom Benzylphosphin befreiten Reaktionsrückständen isolierte Hofmann[2] noch einen festen Körper, der von ihm als „Dibenzylphosphin" $(C_6H_5CH_2)_2PH$ bezeichnet wurde. Letts und R. F. Blake[3] haben jedoch bei ihrer eingehenden Arbeit „über Benzylphosphine und ihre Derivate" gefunden, dass dieser feste Körper das Tribenzylphosphinoxyd sei. Es hat sich erweisen lassen, dass entgegen dem bisher allgemein beobachteten Reaktionsverlauf, bei der Einwirkung von Benzylchlorid auch Jodphosphonium und Zinkoxyd neben Benzylphosphin nicht nur Dibenzylphosphin sondern Tribenzylphosphin und aller Wahrscheinlichkeit nach auch Tetrabenzylphosphoniumjodid entsteht. Nur aus der ursprünglichen Bildung kann man wohl die sehr reichliche Entstehung von Tribenzylphosphinoxyd erklären, indem unter dem Einflusse des dem Reaktionsprodukt zum Zweck der

[1] Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch. 5, 100.

[2] Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 5, 100.

[3] Transact. of the Roy. Soc. of Edinburgh XXXV, 2, 528—628.

Abscheidung des Dibenzylphosphins zugesetzten Kalis eine Zersetzung nach der Gleichung:
$(C_7H_7)_4PJ + KOH = (C_7H_7)_3PO + C_7H_8 + KJ$ —
vor sich geht.

Nach den genannten englischen Forschern bildet das Dibenzylphosphin eine ölige Flüssigkeit, die nicht unzersetzt destilliert, während Tribenzylphosphin in quadratischen Platten aus Alkohol krystallisiert.

F. Fleissner[1] trug Jodphosphonium in sehr kleinen Portionen mit aller Vorsicht in Benzalchlorid, $C_6H_5CHCl_2$, das auf 130° erwärmt wurde. Er erhielt auf diese Art eine gelbrote, harzartige und zähflüssige Substanz, aus der er durch längeres Kochen mit Alkohol schöne, weisse Nadeln von hohem Glanz, das Tribenzylphosphin $(C_6H_5.CH_2)_3P$ isolierte. Dasselbe schmilzt bei 213°.

Alle diese und ähnliche Verbindungen, die später dargestellt wurden, kann man jedoch nur als Zwischenglieder zwischen den Phosphinen der Fettreihe und den wahren aromatischen Phosphinen betrachten; denn während bei den letzteren der Phosphor an den Benzolkern gebunden ist, ist er es bei den eben besprochenen Substanzen an eine Seitenkette.

Es war erst A. Michaelis vorbehalten, im Jahre 1873 das erste Phosphin mit aromatischem Kern darzustellen, — d. h. den Rest $-PCl_2$ oder $=PCl$ direkt an den Benzolkern zu binden. Im Jahre 1876 übergab A. Michaelis[2] das Ergebnis seiner Forschungen in einer längeren Abhandlung der Öffentlichkeit.

Im Gegensatz zu Hofmann, welcher vom Phosphorwasserstoff aus zu den aromatischen Phosphinen zu gelangen suchte, wählte A. Michaelis Phosphortrichlorid als Ausgangsmaterial, da Benzol nur durch derartig stark wirkende Reagentien beeinflusst werden konnte. Als ersten Vertreter dieser Verbindungen erhielt

[1] Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch. 13. 1665.
[2] Liebig's Annal. d. Chem. 181, 265.

A. Michaelis das Phosphenylchlorid. A. Michaelis suchte auf zwei verschiedenen Wegen zum Ziele zu gelangen, deren einer nach der Gleichung verläuft:

$$PCl_3 + C_6H_6 = C_6H_5PCl_2 + HCl.$$

Allerdings war es nicht so leicht, Benzol und Phosphorchlorür ohne Weiteres aufeinander zur Einwirkung zu bringen. Nach verschiedenen Versuchen beschloss A. Michaelis die beiden Körper im dampfförmigen Zustande reagieren zu lassen. Zu diesem Zwecke konstruierte er den Phosphenylapparat[1], der in späterer Zeit auch für verschiedene andere Zwecke unter mannigfachen Abänderungen angewendet worden ist.

Wie A. Michaelis[2] im Laufe der Zeit gefunden hat, scheint dieser Weg jedoch nicht immer zweckmässig zu sein; denn die Ausbeute ist bei der Darstellung anderer Chlorphosphine nicht so ergiebig, wie gerade beim Phenylchlorphosphin.

Die andere Methode, aromatische Phosphine zu erhalten, besteht nach A. Michaelis[3] im Erhitzen von der entsprechenden Quecksilberverbindung mit Phosphortrichlorid im Rohr auf 180°. Während E. Dreher und R. Otto[4] und ebenso später F. Schwartze[5] bei ihren Versuchen, das Phenylderivat des Phosphors auf diese Weise zu isolieren nicht besonders glücklich waren, wurden die Arbeiten von A. Michaelis und Graeff[6] von besserem Erfolg gekrönt. Von dem ersteren Verfahren unterscheidet sich dieses durch seine allgemeine Anwendbarkeit, aber auch durch die geringere Ausbeute. A. Michaelis wandte sie besonders an bei den Homologen

---

[1] Liebig's Annal. d. Chem. 181, 283 mit Zeichnung.
[2] Liebig's Annal. d. Chem. 293, 196.
[3] Liebig's Annal. d. Chem. 181, 288.
[4] Liebig's Annal. d. Chem. 154, 130.
[5] Journ. f. prakt. Chem. 10, 222.
[6] Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch. 8, 922.

des Phosphenylchlorids, um in den Chlorphosphinen dem Rest — $PCl_2$ bestimmte Stellungen zu geben[1].

Einen dritten Weg fand A. Michaelis[2] in der Friedel-Craft'schen Reaktion, jener Methode, von der A. Bayer einmal treffend sagte[3], dass sie in Bezug auf die Mannigfaltigkeit der Erfolge fast an das Märchen der Wünschelrute erinnere. A. Michaelis erhitzte den Kohlenwasserstoff mit Phosphorchlorür bei Gegenwart von Aluminiumchlorid. Nicht nur für reine Kohlenwasserstoffe erwies sich dieses Verfahren als anwendbar, sondern auch für ähnliche Verbindungen, wie z. B. Michaelis und Schenk[4] auf diese Weise Chlorphosphine der tertiären aromatischen Amine gewannen,

$$C_6H_4\!<\!\begin{matrix}N(CH_3)_2\\PCl_2\end{matrix}; \quad C_6H_4\!<\!\begin{matrix}N(C_2H_5)_2\\PCl_2\end{matrix}.$$

Zur Darstellung der tertiären aromatischen Phosphine benutzten A. Michaelis und Reese[5] eine Methode, die zuerst von A. Michaelis und Gleichmann beim Triphenylphosphin angewendet worden ist[6]: sie liessen metallisches Natrium auf ein mit Äther verdünntes Gemisch von Phosphorchlorür und einem halogensubstituierten aromatischen Kohlenwasserstoff längere Zeit einwirken und zwar bei gewöhnlicher Temperatur.

Die Bezeichnung „Chlorphosphin" giebt A. Michaelis[7] den Resten des Phosphortrichlorids — $PCl_2$ („primäres Chlorphosphin") und $=PCl$ („sekundäres Chlorphosphin"), welche mit ein- oder zweiwertigen Kohlenwasserstoffresten verbunden sind.

Noak[8] hatte aromatische Phosphorverbindungen erhalten, welche mit den von A. Michaelis dar-

[1] Liebig's Annal. d. Chem. 293, 303.
[2] Michaelis und Paneck, Lieb. Ann. d. Chem. 212, 203.
[3] Berichte d. deutsch. chem. Ges. 12, 642.
[4] Liebig's Annal. d. Chem. 260, 1.
[5] Bericht d. deutsch. chem. Ges. 15, 1610.
[6] Bericht d. deutsch. chem. Gesellschaft 15, 802.
[7] Liebig's Annal. d. Chem. 293, 193.
[8] Liebig's Annal. d. Chem. 218, 85.

gestellten eigentümliche Isomerie aufwiesen. Die Verbindungen, die Noak durch Erhitzen von Phosphortrichlorid mit Phenolen (jedoch ohne Anwendung von Chloraluminium) erhielt, haben die Gruppen — $PCl_2$ und $=PCl$, sowie $\equiv P$ durch Vermittelung eines Sauerstoffatoms mit dem Kohlenstoffatom des Kerns verbunden, während bei den eigentlichen Chlorphosphinen, die A. Michaelis darstellte, das Radikal unmittelbar an den Kohlenstoff des Kerns gekettet ist.

A. Michaelis[1] schlug daher vor, zum Unterschied von den eigentlichen Chlorphosphinen diese Verbindungen, die den Rest $PCl_2$ oder $PCl$ nicht direkt an Kohlenstoff, sondern durch Vermittelung eines anderen Elementes, wie Sauerstoff, Schwefel, Stickstoff gebunden halten, mit dem Namen O — bezw. S — oder N — Chlorphosphine zu belegen. Über die überaus zahlreichen Verbindungen, die auf den besprochenen Wegen von A. Michaelis und seinen Schülern dargestellt worden sind, hat A. Michaelis eine ausführliche Abhandlung zusammengestellt, die ich, soweit bis jetzt erschienen[2], schon mehrfach zu erwähnen Gelegenheit hatte.

Die Chlorphosphine bilden meist Flüssigkeiten von hohem specifischen Gewicht und erheblichem Lichtbrechungsvermögen. An der Luft rauchen sie etwas und sind von eigentümlichem, stechendem Geruch. Mit Wasser zersetzen sie sich leicht unter Bildung der entsprechenden Säuren.

Es sei mir gestattet, noch ein primäres und ein sekundäres Chlorphosphin, die in gewisser Beziehung für die vorliegende Arbeit von Interesse sind, näher zu betrachten. Es sind dies das Dibenzylchlorphosphin und das sekundäre Diphenylchlorphosphin.

Das Dibenzylchlorphosphin

$$C_6H_5 — CH_2 — CH_2 — C_6H_4 . PCl_2$$

[1] Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch. 27, 2556.

[2] Liebig's Annal. d. Chem. 293, 193—325; 294, 1—55.

wurde von H. Ciani[1] durch mehrtägiges Kochen von Dibenzyl und Phosphortrichlorid bei Gegenwart von Chloraluminium dargestellt. Unter starker Salzsäureentwicklung bildete sich aus dem Gemisch eine dicke rotbraune Flüssigkeit, aus der das Chlorphosphin durch Ausschütteln mit Petroläther und nachfolgendes Fraktionieren des von Petroläther und unverändertem Phosphortrichlorid befreiten Auszuges im luftverdünnten Raum isoliert wurde. Das Dibenzylchlorphosphin kennzeichnet sich als eine gelbliche, lichtbrechende, dicke Flüssigkeit vom Siedepunkt 250° bei 60 mm Quecksilberdruck. Durch Überleiten von trocknem Chlorgas geht dieser Körper in das Tetrachlorphosphin $C_6H_5 . CH_2 . CH_2 . C_6H_4 . PCl_4$ über.

Durch Zutritt von Wasser wird das Chlorphosphin in dibenzylphosphinige Säure, das Tetrachlorphosphin in Dibenzylphosphinsäure umgewandelt. Diese letztere kann ebensowohl durch Oxydation der phosphinigen Säure mit Kaliumpermanganat entstehen, als auch durch Kochen des Oxychlorphosphins, das durch Einwirkung von $SO_2$ auf das Tetrachlorid entsteht. Bei der Darstellung der Phosphinsäure aus dem Tetrachlorid entsteht das Oxychlorphosphin als Zwischenprodukt.

Dibenzylphosphin $C_{14}H_{13}PH_2$ wurde von Ciani durch trockene Destillation der phosphinigen Säure im kohlensäureverdünnten Raum bereitet. Versuche, ein Stilbenchlorphosphin, entsprechend der Formel $C_6H_5 . CH=CH . C_6H_4 . PCl_2$ zu gewinnen, gelangen ebensowenig, wie die Hoffnung, analog der Darstellung der Benzophosphinsäure durch Oxydation der Methylgruppe der Tolylphosphinsäure[2], eine Desoxybenzoinphosphinsäure und Benzylphosphinsäure durch Oxydation der Dibenzylphosphinsäure zu erhalten, in Erfüllung ging[3].

---

[1] Hugo Ciani, Über das Dibenzylchlorphosphin. Inaugural-Dissertat. Rostock 1894.

[2] A. Michaelis und Paneck, Liebig's Annal. d. Chemie 212, 231. Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch. 14, 405.

[3] Ciani, Inangur.-Diss. Rostock 1894, S. 36, 37.

Das in der vorliegenden Abhandlung beschriebene Diphenylchlorphosphin $C_6H_5 . C_6H_4 PCl_2$ ist jedoch nicht zu verwechseln mit dem von A. Michaelis[1] durch Erhitzen des Phosphenylchlorid mit Quecksilberdiphenyl erhaltenen sekundären Diphenylphosphorchlorür $(C_6H_5)_2 PCl$. Während jenes ein Abkömmling des Diphenyls ist, muss diesses als ein Phosphortrichlorid betrachtet werden, in welchem zwei Cl durch zwei Benzolreste $C_6H_5$ ersetzt sind. Zur selben Zeit wie A. Michaelis erhielt Broglie[2] diesen Körper in geringer Menge beim Erhitzen von Phenylphosphorchlorür für sich im Rohr auf eine Temperatur von 280°. A. Michaelis und A. Link[3] stellten bei ihren Arbeiten über die Konstitution der Phosphonium- und Arseniumverbindungen das Diphenylphosphorchlorür in grösserer Menge dar. Nähere Studien über dieses sekundäre Chlorphosphin und einige seiner Derivate hat C. Dörken[4] auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. Michaelis gemacht. Zur Darstellung des Diphenylphosphorchlorürs wurde Phosphenylchlorid für sich im Rohr vier bis fünf Tage lang auf 300° erhitzt. Durch fraktionierte Destillation wird das bei 290—330° übergehende Chlorür als eine dicke, farblose Flüssigkeit vom spez. Gewicht 1,2293 erhalten.

Die Diphenylphosphinsäure $(C_6H_5)_2 PO . OH$ ist von A. Michaelis und H. Götter[5] dargestellt worden. Die Genannten hatten zur Gewinnung eine merkwürdige Reaktion benutzt, indem sie ein Molekül Wasser auf ein Mol. erhitztes Phosphenylchlorid einwirken liessen. Es bildet sich hierbei neben Monophenylphosphinsäure und zwei gelben Körpern: $C_6H_5P_4H$ und $(C_6H_5)_2P_5H_2O$ die Diphenylphosphinsäure. Diese Methode ergiebt eine reich-

[1] Berichte d. deutsch. chem. Ges. 10, 627.
[2] Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch. 10, 628.
[3] Liebig's Annal. d. Chem. 207, 193, 208.
[4] Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch. 21, 1505.
[5] Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch. 11, 887.

liche Ausbeute und kann als das beste und einfachste Verfahren zur Erhaltung dieser Säure betrachtet werden.

A. Michaelis und Gleichmann[1] stellten das Diphenylphosphin $(C_6H_5)_2PH$ aus Diphenylphosphorchlorid und Wasser dar:

$$2(C_6H_5)_2PCl + H_2O = (C_6H_5)_2PH + (C_6H_5)PO_2H + 2HCl.$$

Eine fernere Methode fand C. Dörken[2]. Er stellt zunächst durch Erhitzen von Diphenylphosphorchlorür mit metallischem Zink im Rohr auf 230° die Verbindung $(C_6H_5)_2PZnCl$ dar, aus der durch Behandlung mit Wasser das Phosphin abgeschieden wurde.

Auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. A. Michaelis unternahm ich es, die Darstellung des primären Chlorphosphins des Diphenyls $C_6H_5 . C_6H_4PCl_2$ zu versuchen. Das Ergebnis erlaube ich mir, in der folgenden Abhandlung, an deren Schluss sich noch meine Erfahrungen über die Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Triphenylmethan befinden, niederzulegen.

---

[1] Bericht d. deutsch. chem. Gesellsch. 15, 801.

[2] Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch. 21, 1508.

# Experimenteller Teil.

Das zu meinen Versuchen notwendige Diphenyl stellte ich mir selbst dar und wählte von den vielen Angaben über die Gewinnung des Diphenyls[1] das Verfahren von La Coste und Sorger[2], nach dem man im Wesentlichen in folgender Weise verfährt:

In einem Kolben von ungefähr 6 bis 8 Liter Inhalt wurden ca. 4 kg Benzol zum Sieden erhitzt. In den Hals des Kolbens mündeten drei Bleirohre, von denen zwei bis zum Boden, das dritte bis etwas unter die Mitte des Kolbenhalses reichten. Dieses letztere war an einen mit zerkleinertem Bimsstein angefüllten, ungefähr 2 m langem schmiedeeisernen Rohr angelötet, welches in einem schief aufwärts gestellten Hofmann'schen Verbrennungsofen lag. An der Stelle, wo das Rohr aus dem Ofen heraustritt, machte es eine Biegung, sodass es wieder in horizontale Lage kam. Dieses kurze Stück Rohr ruhte in einer Kühlwanne, zu der beständig kaltes

[1] Fittig, Lieb. Annal. d. Chemie 132, 202.
Berthelot, „ „ „ 142, 252.
Schmidt u. Schulz, Lieb. Annal. d. Chemie 202, 118.
Hübner, Lieb. Annal. d. Chemie 209, 339.
Schulz, Bericht d. deutsch. chem. Ges. 9, 547.
Smith, „ „ „ „ „ 12, 722.

[2] Liebig's Annal. d. Chemie 230, 5.

Wasser floss. Diese Vorrichtung hat hauptsächlich den Zweck, die folgenden Lötstellen vor dem Abschmelzen zu schützen. Das eiserne Rohr mündete nun in eine nahezu 25 cm lange cylindrische Vorlage aus Blei von einem Durchmesser von etwa 10 cm und einer Höhe von 30 cm. In den unteren Boden reicht ein Bleirohr, welches mit einer geringen Steigung durch eine Verschraubung mit dem einen der auf den Boden des Kolbens reichenden Rohre verbunden ist. Ausserdem ist an der Vorlage auf der dem eisernen Rohre gegenüberliegenden Seite ein Bleistutzen angebracht, in welchen durch einen gut schliessenden Korkstopfen ein Rückflusskühler ragt. Dieser Kühler trägt wiederum ein enges, abwärtssteigendes Glasrohr, das unter Wasser in einen kleinen Cylinder reicht. Damit nicht etwa aus irgend welcher Veranlassung das Wasser in den Kühler und somit in den ganzen Apparat gelänge, war eine zweihalsige Sicherheitsflasche eingeschaltet. Das dritte der in den Kolben reichenden Rohre dient als Sicherheitssteigrohr. Wird nämlich durch Verstopfung oder sonstige Umstände der Druck im Innern des Apparates zu gross, so wird der Inhalt des Kolbens durch dieses Rohr in ein zweites, etwas entfernter stehendes Gefäss gepresst und damit einem Zerspringen des Kolbens und einer Entzündung des Benzols vorgebeugt. Ist der Gang des Apparats richtig reguliert, — was sich an dem regelmässigen Entweichen des abgespaltenen Wasserstoffs aus dem in Wasser tauchenden Glasrohr zu erkennen giebt, so kann derselbe mehrere Tage ununterbrochen andauern. Es wird nun nicht alles Benzol in Diphenyl verwandelt, sondern das kondensierte Benzol, welches das gebildete Diphenyl in Lösung nimmt, fliesst durch das eine Rohr in den Kolben zurück, um seinen Weg von neuem durch den Apparat anzutreten, während das Diphenyl seines hohen Siedepunkts (254°) wegen zurückbleibt. Die Hauptbedingung für die gute Ausbeute ist die genügende Hellrot-

oder Weissglut der eisernen Röhre. Viel Unannehmlichkeiten bereitete das Abdichten des Kolbenverschlusses. Ich nahm nach mehreren anderen Versuchen einen dreifach durchbohrten guten Korken, den ich nach Aufbau des Apparates und Einpassen in den Kolbenhals mit Lappen umwickelte. Das Ganze überzog ich dann mit einer dicken Schicht von in Wasser angerührtem Leimmehlkitt, den ich ca. 8 Tage darauf trocknen liess.

Nachdem der Apparat einige Tage im Gange geblieben war, entleerte ich den Inhalt des Kolbens durch Einblasen von Luft in das Sicherheitsgefäss und konnte das abdestillierte unveränderte Benzol durch eine in der Decke der Vorlage befindliche Öffnung in den Apparat behufs neuer Darstellung von Diphenyl wieder einfüllen. Das gewonnene Diphenyl wurde zur Reinigung mit Wasserdämpfen übergetrieben und aus heissem Alkohol umkrystallisiert, wobei es sich in glänzenden monoklinen Blättchen ausscheidet, die bei 71° schmelzen.

## Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Diphenyl bei Gegenwart von Aluminiumchlorid.

60 g des vollkommen trocknen Diphenyls wurden zur Darstellung von Diphenylchlorphosphin mit 50 g Phosphortrichlorid und 5 g Aluminiumchlorid, (bezogen von C. A. F. Kahlbaum-Berlin) in einem Rundkolben mehrere Tage am Rückflusskühler erhitzt, sodass die Masse in schwachem Sieden blieb. Durch ein auf den Kühler aufgesetztes Chlorcalciumrohr ist der Zutritt der Luftfeuchtigkeit aufs sorgfältigste abzuschliessen. Unter anfangs ziemlich heftiger, später jedoch schwächer werdenden Salzsäureentwicklung färbt sich der Kolben-Inhalt allmählich gelbrot bis intensiv violettrot. Die dickflüssige Masse wird nun mit niedrig siedendem

wasserfreien Petroläther zu wiederholten Malen ausgeschüttelt.

Durch das Ausziehen mit Petroläther bekam die Masse eine mehr rotbraune Farbe und setzte sich als dicke, sehr zähflüssige Schicht an den Wänden des Gefässes fest. Die petrolätherische Lösung dagegen war, abgesehen von einer leichten Trübung, farblos.

Diesen Auszug liess ich nun während 24 Stunden ruhig stehen und zwar innerhalb der ersten Stunden bei lose auf den Kolben aufgesetztem Korken, sodass die Luftfeuchtigkeit in beschränktem Masse Zutritt hatte. Später wurde dann das Gefäss fest verschlossen. Nach Verlauf der 24 Stunden setzte sich eine zähe weisse Masse von gelöstem Aluminiumchlorid an den Wänden und auf dem Boden des Gefässes ab. Vorsichtig wurde die Flüssigkeit in einen Destillierkolben klar abgegossen und Petroläther und unverändertes Phosphortrichlorid verjagt. Das zurückbleibende, schwach gelblich gefärbte Produkt wurde darauf der fraktionirten Destillation im luftverdünnten Raum unterworfen.

Dabei zeigten sich verschiedene Schwierigkeiten. Es ist sehr viel unverändertes Diphenyl vorhanden, das die Fraktionsröhren leicht verstopft, ferner beeinträchtigt eine geringe Spur Aluminiumchlorid oder diphenylphosphiniger Säure (durch hinzugetretene Feuchtigkeit entstanden) die Ausbeute durch Zersetzung beim Destillieren. Diese letztere Gefahr ist durch sorgfältiges, aber doch sehr schnelles Behandeln der Petrolätherlösung zum Teil zu vermeiden. Wesentlich unangenehmer macht sich das unveränderte Diphenyl durch Festsetzen in den Röhren des Fraktionsapparates bemerkbar.

Als Vorlage benutzte ich zunächst den Vorstoss von Bredt[1] unter Anbringung eines kleinen Kühlers, durch

[1] R. Anschütz und H. Reitter: die Destillation unter vermindertem Druck im Laboratorium. Bonn 1895, S. 39, Fig. 27.

den ich Wasser von ca. 75° schickte. Allein, innerhalb des Vorstosses, besonders aber in dem vom Kautschukstopfen umschlossenen Teile des Fraktionsrohres, fanden wieder Verstopfungen statt, die eine Fortsetzung der Destillation verhinderten. Ich versuchte es, den ganzen Vorstoss in erwärmtes Wasser zu setzen, aber schon bei dieser verhältnismässig niedrigen Temperatur verflüchtigte sich so viel Diphenyl, dass die Wege zur Pumpe damit versetzt wurden. Auch ein Kolben mit weitem aufwärts gebogenem Fraktionsrohr, das gleichzeitig als Vorlage dient[1], liess mich meinen Zweck nicht erreichen, da die Reinigung derselben vor dem Auffangen der zweiten Fraktion schwierig und zeitraubend ist, sodass durch die hinzutretende Luftfeuchtigkeit ein Teil des freien Chlorphosphins zur phosphinigen Säure umgewandelt wird, die bei weiterem Erhitzen störende Zersetzungen bewirkt. Ich kam nun auf den Gedanken, einen Apparat zu konstruieren, den ich gleichzeitig überall erwärmen könnte, ohne dass sich verflüchtigendes Diphenyl in den Wegen zur Pumpe festsetzt.

Auf den Kolben A der hinten angelegten Zeichnung ist bei S das Rohr R mit der Abzweigung r aufgeschliffen. R trägt nun unterhalb der Biegung einen Hahn H mit möglichst weiter Bohrung. Die Vorlage V ist in das Hahnrohr bei $S_2$ eingeschliffen. (Zum bequemeren Wechseln und Reinigen der Vorlage habe ich mir deren vier, zwei grössere und zwei kleinere in denselben Schliff einschleifen lassen.) An V setzt sich ebenfalls ein Ansatzrohr vr an, das mittels eines Kautschuk-Druckschlauches mit dem T-Rohr W verbunden ist, dessen zweiter Weg mit dem Chlorcalciumrohr C, der dritte Weg mit dem Dreiweghahn D in Verbindung ist. Dieser Hahn D kommuniziert ausser mit dem Manometer M noch mit dem Ansatzrohr r und zwar so, dass je nach seiner Stellung der Kolben A

[1] Anschütz: die Destillation u. s. w. Seite 42, Fig. 33.

entweder durch vr oder durch r evakuiert wird. In der Zeichnung ist die Wirkung der Saugpumpe in der Richtung D, W, vr, V, H, R, A. Bei der Fraktion verfuhr ich nun folgendermassen:

Nachdem wiederum von dem Petrolätherauszug der Petroläther und das überschüssige Phosphortrichlorid verjagt worden war, füllte ich den Rückstand in den Kolben A und stellte die Verbindung zwischen R und V durch entsprechende Drehung von H her. Der Hahn D erhielt die Stellung der Zeichnung, verband also W und M; der kurze Kautschukschlauch zwischen C und W wurde durch eine Klemmschraube luftdicht zusammengedrückt. Es wurde dann nach den gewöhnlichen Regeln fraktioniert. Dabei ging zunächst noch bei einem Hg-Druck von über 100 mm eine beträchtliche Menge von Phosphortrichlorid über, die sich in V ansammelte. Bei 10 mm Hg-Druck und 121° begann Dyphenyl überzudestillieren. Ich musste schon jetzt die Vorlage wechseln, da sonst bei dem weiteren Verlauf der Operation das angesammelte Phosphorchlorür in Manometer und Pumpe gelangen würde. Ich schloss zunächst mit Hülfe von H V von R ab, stellte durch eine viertel Drehung von D die Verbindung von R und M (durch r) her und öffnete die Klemmschraube bei C, wodurch trockene Luft in den unteren Teil des Apparates eintrat. Nachdem ich die Vorlage gewechselt hatte, wurde die Klemme bei C geschlossen und V bis auf den vorigen Druck, bezw. bis auf den Druck in A evakuiert. Bei einiger Übung ist es nicht nötig, den Gang der Fraktion zu unterbrechen, sondern man kann das Diphenyl in R durch vorsichtiges Bestreichen dieses Rohres mit der Flamme zum Schmelzen bringen, wo es sich dann im Knie über V ansammelt. Ist der Druck in V konstant, so wird H geöffnet und das flüssige Diphenyl gelangt nach V. Um beim Anwärmen des Hahnes H die Gefahr des Springens zu beseitigen, stellte ich den abwärts gebogenen Teil des Apparates so

weit als möglich in ein Becherglas B, in welchem Wasser allmählich auf eine Temperatur von ungefähr 90° gebracht wurde. Das bei dieser Temperatur sich schon erheblich verflüchtigende Diphenyl setzte sich an den Wandungen der Kugeln $K_1$ und $K_2$ fest, von wo es durch Schmelzen mit der Flamme wieder nach V zurückgebracht wurde, sodass eine Verstopfung der Röhren und Schläuche zur Pumpe nicht eintreten konnte. Vollständig ist dieser Übelstand wegen der Flüchtigkeit des Diphenyls nicht zu beseitigen. Der bei einer Temperatur von 190°—220° übergehende Anteil wurde besonders aufgefangen, indem die Vorlage wieder auf die eben beschriebene Art mit einer andern, sorgfältigst getrockneten vertauscht wurde. Da die Ausbeute nur sehr gering war, so musste das Resultat einer ganzen Anzahl von Synthesen beim Fraktionieren immer in dieselbe Vorlage geleitet werden, wobei natürlich beim Aufbewahren durch gut schliessende Kautschukstopfen und -Schläuche jegliche Spur von Feuchtigkeit abgehalten werden musste. In dem Kolben A blieb eine dunkelbraune, zähe harzartige und hoch siedende Masse zurück.

Das so gewonnene Material war jedoch noch sehr stark mit Diphenyl verunreinigt und wurde zur Reinigung einer nochmaligen Destillation unterworfen und der bei 200°—220° übergehende Teil für sich aufgefangen.

Es war dies eine gelbe Flüssigkeit, die durch Feuchtigkeit der Luft leicht mit einer weissen Schicht überzogen wurde. Beim Abkühlen in einer Kältemischung erstarrte sie zu einer weisslichen Masse, die allmählich beim längeren Stehen auf 0° krystallinischen Charakter annahm, um bei ungefähr + 5° wieder die ölig-dickflüssige Konsistenz anzunehmen. Das spez. Gewicht wurde als 1,3098, bezogen auf Wasser von 14° C., festgestellt.

Die Schwierigkeiten, das Chlorphosphin bei geringer Ausbeute frei von Diphenyl zu erhalten, liessen schon

vermuthen, dass eine Analyse ziemliche Differenzen ergeben würde. In der That erhielt ich auch bei einer Chlorbestimmung von 0,1885 g angewandter Substanz 0,1921 gr Ag Cl, d. h. anstatt der berechneten 27,84 % Cl 25,19 %. Eine zweite Analyse von nochmals fraktioniertem Chlorphosphin ergab eine Differenz von 1,35 %, denn 0,0975 g angewandter Substanz ergaben 0,1044 g Ag Cl, dem 26,49 % Cl entsprechen.

In Betreff der Synthese ist es nicht ratsam, in grösseren als den angegebenen Mengen zu operieren, da die Ausbeute dann im Verhältnis eine geringere ist.

## Diphenylphosphinige Säure.

$C_6 H_5 \cdot C_6 H_4 PO_2 H_2$.

Die diphenylphosphinige Säure bildet sich beim Übergiessen des Diphenylchlorphosphins mit Wasser, indem der dreiwertige Phosphor in den fünfwertigen Zustand übergeht und unter Austritt von 2 Mol. H Cl zwei Atome Sauerstoff und zwei Atome Wasserstoff aufgenommen werden. Den Verlauf der Reaktion kann man durch die Gleichung ausdrücken: $C_6 H_5 \cdot C_6 H_4 P Cl_2 + 2 H_2 O = C_6 H_5 - . C_6 H_4 PO_2 H_2 + 2 H Cl$. Diese Säure ist als ein Derivat der phosphorigen Säure zu betrachten, wonach entsprechend $OH - P\begin{cases} H \\ O \\ OH \end{cases}$ ihr die Konstitution zukommt: $C_6 H_5 . C_6 H_4 P\begin{cases} H \\ O \\ OH \end{cases}$. Wegen der geringen Mengen des dargestellten freien Chlorphosphins benutzte ich sofort den klaren petrolätherischen Auszug, aus welchem ich auf dem Wasserbade den Petroläther und, soweit als möglich, auch das Phosphortrichlorid verjagte. Den Rückstand gab ich tropfenweise zu einem grossen Überschuss Wasser, wobei eine bedeutende Erwärmung statt-

fand. Auf Zusatz von Ammoniak löste sich die phosphinige Säure, während ich das unveränderte Diphenyl durch Abfiltrieren zu entfernen suchte. Das Filtrat ist indessen trübe von sehr fein verteiltem Diphenyl, welches durch wiederholtes Ausschütteln mit Äther in Lösung gebracht wurde. Die beiden Flüssigkeiten, die ätherische und die ammoniakalische Lösung, wurden mittels Scheidetrichters getrennt, die phosphinige Säure unter eifrigem Rühren mit Salzsäure gefällt, zur Reinigung noch einmal in schwach ammoniakalischem Wasser gelöst, filtriert und die Lösung wieder bis zum vollständigen Ausfallen der Säure mit Salzsäure versetzt. Das Produkt scheidet sich dabei als schneeweisser, voluminöser Niederschlag aus, der nur sehr schwer in ausserordentlich viel kaltem, etwas leichter in heissem Wasser löslich ist.

Nach dem Trocknen stellte die diphenylphosphinige Säure ein rein weisses Pulver dar, das bei einer Elementar-Analyse mit Kupferoxyd wegen unvollkommener Verbrennung bedeutendere Differenzen gab. Ich wendete daher bei einer anderen Analyse ein Gemisch von Kaliumdichromat und chromsaurem Blei an, womit ich folgende Resultate bekam:

I. 0,3048 g angewandter Substanz ergaben 0,737 g Kohlensäure und 0,1431 g Wasser.

II. 0,3752 g der Säure lieferten 0,9076 g Kohlensäure und 0,1748 g Wasser; dem entsprechen:

| Berechnet: | Gefunden: | |
|---|---|---|
| | I. | II. |
| C = 66,05 % | 65,94 % | 65,96 % |
| H = 5,05 % | 5,21 % | 5,18 % |

Auch den Rückstand aus der Petrolätherextraktion kann man zur Darstellung der phosphinigen Säure verwenden. Es gelingt nur selten, das Chlorphosphin mit Petroläther vollkommen auszuziehen, denn von der erhärtenden Masse von Aluminiumchlorid wird stets ein beträchtlicher Teil des Diphenylderivats eingeschlossen. Übergiesst man diesen Rückstand mit viel Wasser und

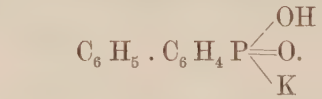
mässigt die bald eintretende Reaktion durch Kühlen, so kann man die gebildete phosphinige Säure durch Verreiben mit wässerigem Ammoniak im Mörser ausziehen. Nach dem klaren Absetzen dekantiert man die überstehende Flüssigkeit durch ein Filter und behandelt die Lösung wie vorher beschrieben. Durch wiederholtes Lösen in Ammoniak, Filtrieren und Fällen mit Salzsäure erhält man die reine phosphinige Säure, die, wie die aus dem freien Chlorphosphin dargestellte, einen Schmelzpunkt von 181° zeigt. Beim Schmelzen färbt sich die Säure unter teilweiser Zersetzung bräunlich.

An der Luft ist sie vollkommen beständig, wird aber durch Oxydationsmittel zur Diphenylphosphinsäure umgewandelt.

Leicht löslich ist die Säure in Alkali, weniger jedoch in Alkohol und Aceton, unlöslich in Äther. Aus Alkohol scheidet sie sich, ebenso aus grossen Mengen heissen Wassers, als ein sehr zartes und feines Pulver aus, in dem man unter dem Mikroskop winzige Nädelchen erkennen kann.

Als von einer einbasischen Säure lässt sich von der diphenylphosphinigen Säure nur eine Reihe von Salzen darstellen, von denen ich eine Anzahl untersucht habe.

### Diphenylphosphinigsaures Kalium.



Man neutralisiert zum Zwecke der Darstellung dieses Salzes eine alkoholische Lösung der diphenylphosphinigen Säure mit alkoholischem Ätzkali möglichst genau und lässt das Salz, nachdem die Lösung auf dem Wasserbad etwas eingedampft ist, im Exsikkator auskrystallisieren.

Das Kaliumsalz bildet feine weisse Nädelchen, die begierig Wasser anziehen und an der Luft zu einer syrup-

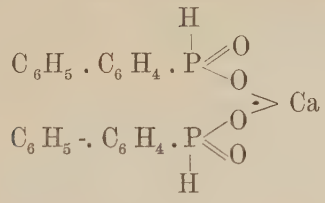
dicken Flüssigkeit zerfliessen. In Alkohol ist der Körper ebenfalls löslich.

0,1997 angewandter Substanz lieferten 0,1881 g $K_2 Pt Cl_6$

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| K = 15,24 % | 14,31 % |

Die grosse Differenz stammt daher, dass das Salz so leicht Feuchtigkeit anzieht und beim Trocknen schwer nur wieder abgiebt.

## Diphenylphosphinigsaures Calcium.



Das Calciumsalz stellte ich in der Weise dar, dass ich die schwach ammoniakalische Lösung der phosphinigen Säure mit Chlorcalciumlösung im Überschuss versetzte, wobei sich das Salz sofort als weisser Niederschlag ausschied. Es wurde abfiltriert und mit Wasser gewaschen.

Bei der Analyse ergaben 0,3189 g Substanz 0,0351 g Ca O:

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| Ca = 8,43 % | 7,86 % |

## Diphenylphosphinigsaures Barium.

$(C_{12} H_9 P O . O H)_2 Ba.$

Versetzt man eine neutrale Lösung der diphenylphosphinigen Säure, die erhalten wird, indem man die Säure in Ammoniak löst und den Überschuss des Lösungsmittels auf dem Dampfbade verjagt, mit Chlorbarium, so entsteht sofort ein dicker weisser Niederschlag, der die ganze

Flüssigkeit ins Stocken bringt. Dieser wird abfiltriert und mit heissem Wasser gewaschen, bis im Waschwasser Chlorbarium nicht mehr nachzuweisen ist. Den Inhalt des Filters bringt man auf poröse Thonplatten und trocknet ihn im evakuierten Exsikkator über Schwefelsäure. Das Bariumsalz bildet ein weisses Pulver, das sich erst bei ziemlich hoher Temperatur (über 400°) zersetzt ohne zu schmelzen. An der Luft ist es vollkommen beständig.

Bei einer Analyse erhielt ich folgende Resultate:

0,2548 g angewandter Substanz gaben 0,1047 g $BaSO_4$.

Dafür

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| Ba = 23,99 %. | 24,16 %. |

Eine zweite Analyse des nochmals mit heissem Wasser gewaschenen Salzes (0,3115 g Substanz lieferten 0,01262 g $BaSO_4$) liess 23,82 % Ba finden.

## Diphenylphosphinigsaures Kupfer.

$(C_6H_5 . C_6H_4PO.OH)_2Cu$.

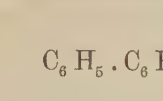
Aus einer neutralen Lösung der Säure, die ebenfalls durch Abdampfen des überschüssigen Ammoniaks dargestellt wird, gewinnt man das Kupfersalz, indem man sie mit Kupfersulfatlösung, die zweckmässig einige Zeit mit Kupferkarbonat gekocht war, versetzt und eine geraume Weile auf den Siedepunkt erhält.

Es scheidet sich dann ein hellgrünes Krystallpulver aus, das im luftverdünnten Raume über Schwefelsäure getrocknet wird.

0,1934 g des Salzes ergaben bei einer Analyse 0,0309 g CuO.

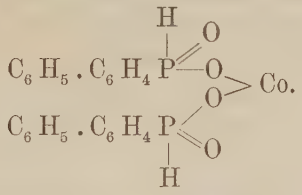
| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| Cu = 12,68 %. | 12,74 %. |

### Diphenylphosphinigsaures Silber.



Fügt man zu einer ammoniakalischen Lösung der Säure, aus der das überschüssige Ammoniak entfernt ist, Silbernitratlösung, so entsteht ein weisser Niederschlag, der beinahe augenblicklich braun wird und beim Trocknen sich vollständig schwärzt. Eine Analyse konnte wegen der Unbeständigkeit des Salzes nicht ausgeführt werden.

### Diphenylphosphinigsaures Kobalt.



Zu einer alkoholischen Lösung der diphenylphosphinigen Säure wird eine alkoholische Lösung von Kobaltnitrat im geringen Überschuss hinzugegeben. Es entsteht nach ganz kurzer Zeit eine fliederfarbene Trübung, die bald als ein sehr feiner krystallinischer Niederschlag zu erkennen ist. Man bringt diesen auf ein Filter, wäscht zunächst einige Male mit heissem Alkohol und dann häufig mit heissem Wasser, um so jede Spur von überschüssigem Kobaltnitrat zu entfernen. Nach dem Trocknen auf porösen Thonplatten im luftverdünnten Schwefelsäure-Exsikkator bildet das Salz ein zartes Pulver von angenehm violetter Farbe. Die Kobaltbestimmung von 0,1516 g des Salzes lieferten 0,0178 g Co = 11,74 %, indess 11,97 % Co berechnet sind.

### Diphenylphosphinigsaures Phenylhydrazin.

$C_{12}H_9PO_2H_2 . C_6H_5NH . NH_2$

Dieses Salz stellt man dar, indem man die Säure in

heissem Wasser aufschlemmt und tropfenweise soviel Phenylhydrazin hinzugiebt, bis eine geringe Menge der Säure nach längerem Erhitzen ungelöst bleibt. Von dieser wird die Flüssigkeit heiss abfiltriert. Beim Erkalten der Lösung scheiden sich schöne gelblich weisse Blättchen aus, die an der Luft eine etwas dunklere, etwa bräunlich gelbe Färbung annehmen.

Man gelangt auch zum selben Ziele, wenn man die phosphinige Säure in Alkohol heiss löst und die berechnete Menge Phenylhydrazin langsam unter Erhitzen hinzusetzt. Des Auswaschens wegen ist auch hier ein Überschuss an Phenylhydrazin zu vermeiden.

Beim Erkalten scheiden sich die Blättchen wieder aus, die sich durch ihre geringere Grösse von den aus Wasser krystallisierten unterscheiden.

Das Phenylhydrazinsalz schmilzt bei 151—152°. Wie aus obigem hervorgeht, ist es in heissem Wasser und heissem Alkohol leicht löslich, weniger in kaltem.

0,2438 g der angewandten Substanz lieferten bei einem Barometerstande von 746 mm und bei einer Temperatur von 13° C. 18 cbm Stickstoff.

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| N = 8,59 %. | 8,56 %. |

## Diphenylphosphinigsaures Anilin.

$C_6H_5 . C_6H_4 PO_2H_2 . C_6H_5NH_2$.

Ähnlich wie das vorige, lässt sich auch dieses Salz darstellen. Auch hier kann man es sowohl aus heisser wässeriger, als auch aus heisser alkoholischer Lösung erhalten. Ebenfalls ist ein Überschuss von Anilin zu vermeiden.

In kaltem Wasser ist das Salz unlöslich, auch in heissem nicht besonders leicht löslich. Es entstehen daher bei der Darstellung nach der ersteren Methode infolge des Filtrierens der heissen Lösung leicht Verluste. Es ist daher vorzuziehen, dieses Salz aus der alkoholischen Lösung

der Säure auszuscheiden, da es in heissem Alkohol leicht löslich ist.

Eine Stickstoff-Bestimmung ergab bei Anwendung von 0,3136 g des Anilinsalzes, 751 mm Barometerstand und einer Temperatur von 13° 12,5 cbcm Stickstoff:

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| N = 4,50 %. | 4,96 %. |

## Diphenylphosphinsäure.

$C_6H_5 . C_6H_4 PO(OH)_2$.

In ihrer empirischen Formel ist die diphenylphosphinige Säure nur durch einen Mindergehalt von einem Atom Sauerstoff von der Phosphinsäure unterschieden; es musste also durch eine Oxydation der ersteren die Diphenylphosphinsäure zu erhalten sein, denn

$$C_6H_5 . C_6H_4 PO_2H_2 + O = C_6H_5 . C_6H_4 PO(OH)_2.$$

Zu diesem Zwecke wurden 3 Moleküle diphenylphosphiniger Säure in etwas Kali- oder Natronlauge gelöst und in gehöriger Weise verdünnt. Dann wurden zwei Moleküle Kaliumpermanganat in wässeriger Lösung auf einmal hinzugefügt. Als das Ganze ungefähr 18 bis 20 Stunden auf einer Temperatur von 55—60° C. erhalten war, hatte sich die Flüssigkeit entfärbt, ein Zeichen, dass die Oxydation beendet war. (Ein leiser Stich ins Rötliche, der angiebt, dass auch alle phosphinige Säure umgesetzt ist, wurde durch Zusatz einiger Tropfen Alkohol beseitigt).

Ich filtrierte von dem ausgeschiedenen Braunstein die alkalische Lösung der Phosphinsäure ab und engte sie auf dem Dampfbade etwas ein. Durch mässig verdünnte Salzsäure brachte ich die Phosphinsäure zum Ausscheiden. Der Niederschlag wurde durch Filtration von der Flüssigkeit getrennt und zur Reinigung erst mit Ammoniak aufgenommen, dann durch Chlorwasserstoffsäure wieder gefällt und mit Wasser ausgewaschen, bis Salzsäure im Filtrat nicht mehr nachzuweisen ist.

Nach dem Trocknen erscheint die Diphenylphosphinsäure als ein schwach gelblichweisses Pulver, das in heissem sowohl, wie in kaltem Wasser noch weniger löslich ist, als die diphenylphosphinige Säure. Dagegen lässt sie sich in Aceton und in Alkokol etwas leichter zur Lösung bringen; aus letzterem scheidet sie sich in winzigen Krystallnädelchen aus. Beim Erhitzen auf ca. 370° C. beginnt die Phosphinsäure sich unter Zusammensintern zu bräunen, schmilzt aber erst über 420° C. nicht ohne Zersetzung.

I. Eine Verbrennung von 0,1641 g der Säure lieferte 0,3683 g Kohlensäure und 0,0701 g Wasser.

II. Eine Phosphorbestimmung nach Carius von 0,2906 g angewandter Substanz ergab 0,1336 g $Mg_2P_2O_7$.

| | Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|---|
| I | C = 61,54 % | 61,18 % |
| | H = 4,70 % | 4,74 % |
| II | P = 13,25 %. | 12,84 %. |

Die Diphenylphosphinsäure ist eine zweibasische Säure und liefert daher mit Basen saure und neutrale Salze, von denen einige Beispiele in Folgendem beschrieben sind.

### Saures diphenylphosphinsaures Kalium.

$C_{12}H_9PO_3HK$.

Dieses Salz erhielt ich, indem ich von der Phosphinsäure soviel in schwach angewärmter Kalilauge löste, bis ein weiterer Zusatz von Säure nicht mehr aufgenommen wurde. Von diesem wurde die Lösung abfiltriert und auf dem Wasserbade etwas konzentriert, worauf es im Exsikkator der Krystallisation überlassen wurde. Das Kaliumsalz schied sich in Form von zarten Nädelchen aus, die ich auf porösen Thonplatten zu trocknen suchte. Jedoch nahmen sie dabei soviel Feuchtigkeit auf, dass sie bald ein gelbliches, klebriges Öl bildeten, das im Exsikkator wieder erstarrte. Sie mussten dann sehr schnell gepulvert und analysiert werden.

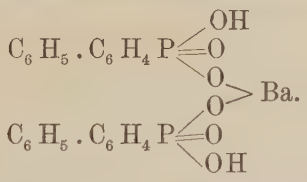
0,2215 g des Salzes ergaben 0,1937 g $K_2PtCl_6$.

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| K = 14,34 % | 14,03 % |

## Neutrales diphenylphosphinsaures Barium.

$C_6H_5C_6H_4PO_3Ba$.

## Saures diphenylphosphinsaures Barium.



Eine neutrale Lösung der Phosphinsäure, die, wie bei den Salzen der phosphinigen Säure durch Verdampfen des überschüssigen Ammoniaks auf dem Wasserbade entstanden ist, wird mit Chlorbarium behandelt. Es scheidet sich dabei das neutrale Bariumsalz als ein voluminöser weisser Niederschlag aus, der zur möglichsten Entfernung des mitgebildeten sauren Salzes mit heissem Wasser gewaschen wird. Eine Analyse bewies jedoch, dass das saure Bariumsalz nicht vollständig entfernt worden war, denn ich erhielt stets einen um 1—2 Prozent zu hohen Gehalt an Barium.

Das saure Salz scheidet sich aus dem heissen Wasser beim Erkalten in seidenglänzenden Blättchen aus. Diese können auch durch Kochen der neutralen Lösung mit Bariumkarbonat erhalten werden. Man filtriert die Lösung des Salzes heiss von dem überschüssigen Karbonat ab und lässt das etwas eingedampfte Filtrat erkalten.

Das saure Salz ist in heissem Wasser etwas löslicher als das neutrale.

### Saures diphenylphosphinsaures Kupfer.

$(C_6H_5C_6H_4PO_3H)_2Cu$.

Berechnete Mengen von schwefelsaurem Kupfer werden zu einer neutralen Lösung der Säure gegeben, wobei ein Überschuss von Kupfersalz sorgfältig zu vermeiden ist. Aus der Lösung, die auf dem Wasserbade genügend konzentriert worden ist, scheiden sich bei der Krystallisation im luftverdünnten Raume nach einiger Zeit grünlichweisse Kryställchen ab, von denen bei einer Analyse 0,2812 g 0,0412 CuO ergaben.

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| Cu = 11,91 %. | 11,68 %. |

### Neutrales diphenylphosphinsaures Kupfer.

$C_6H_5.C_6H_4PO_3Cu$.

Durch Zusatz von reiner Kupfersulfatlösung im Überschuss zu einer neutralen Auflösung der Phosphinsäure entsteht nach schwachem Erwärmen ein bläulich grüner Niederschlag des Kupfersalzes der Phosphinsäure, das in Wasser, Alkohol und Äther unlöslich ist.

Aus 0,1372 g Substanz erhielt ich bei einer Analyse 0,036 g CuO.

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| Cu = 21,35 %. | 20,92 %. |

### Neutrales diphenylphosphinsaures Kobalt.

$C_{12}H_9PO_3Co + 4H_2O$.

Ein schön rosa krystallinischer Niederschlag von neutralem diphenylphosphinsaurem Kobalt entsteht, wenn man eine alkoholische Lösung der Säure mit einer Lösung von Kobaltnitrat in Alkohol versetzt und mässig anwärmt. Nachdem das Salz auf ein Filter gebracht und erst mit Alkohol, dann reichlich mit heissem Wasser ausgewaschen ist, wird es im Exsikkator über Schwefelsäure getrocknet.

Die Verbindung krystallisiert mit 4 Mol. Krystallwasser in kleinen rosa gefärbten Nadeln. Das Krystallwasser verliert sie beim Erhitzen im Trockenschrank auf 110° C., wobei sie eine stahlblaue Farbe annimmt. 0,2198 g des trockenen Kobaltsalzes ergaben bei einer Analyse 0,0439 g Co.

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| Co = 20,27 %. | 19,97 %. |

## Diphenylphosphinsaures Phenylhydrazin.

$C_{12}H_9PO(OH)_2C_6H_5NH.NH_2$.

Die Darstellung dieses Salzes geschah analog der Gewinnung des diphenylphosphinigsauren Phenylhydrazins. Ebenso wie dort ist das Salz, das in zarten Nadeln krystallisiert, in heissem Wasser löslich.

Es schmilzt unter Zersetzung bei 232° C.

Eine Stickstoffbestimmung von 0,2595 g ergab bei 760 mm Barometerstand und 18° C. 18,5 cbcm Stickstoff.

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| N = 8,18 %. | 8,23 %. |

## Diphenylphosphinsaures Anilin.

$C_{12}H_9PO(OH)_2C_6H_5.NH_2$.

Man erhält diese Verbindung nach demselben Verfahren wie bei dem Anilinsalz der phosphinigen Säure.

Es bildet weisse Nädelchen mit einem schwachen Stich ins Gelbliche, die bei 243° unter teilweiser Zersetzung schmelzen.

0,5328 g Substanz ergaben bei 762 mm Barometerstand und 17° C. 19,5 ccm Stickstoff.

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| N = 4,28 %. | 4,24 %. |

## Diphenylphosphin.

$C_6H_5C_6H_4PH_2$.

Um zu dem Diphenylphosphin zu gelangen, unterwarf ich die diphenylphosphinige Säure in einer verdünnten Kohlensäure-Atmosphäre der trocknen Destillation. Anfänglich wurde bei 10 mm Quecksilberdruck sehr langsam und vorsichtig erhitzt, bis die Säure geschmolzen war, was bei einer Temperatur von ca. 50° C. eintrat. Gleichzeitig färbte sich der Inhalt etwas dunkler und das Thermometer stieg schnell auf 140°, wo es während der Destillation verharrte. Das Endprodukt, das sich nach der Gleichung

$$3\,C_{12}H_9PO_2H_2 = C_{12}H_9PH_2 + 2\,C_{12}H_9PO(OH)_2$$

bildet, stellt eine weisse, etwas glasartige Masse dar, aus der feine Krystalle von Diphenyl glänzen. Dieses letztere hat sich durch den Zerfall der Phosphinsäure in Diphenyl und Metaphosphorsäure gebildet:

$$C_{12}H_9PO(OH)_2 = (C_6H_5)_2 + HPO_3.$$

Die Ausbeute ist jedoch nur eine sehr geringe, so dass sich das Phosphin nur durch Überführung in das Phosphoniumjodid isolieren lässt.

## Diphenylphosphoniumjodid.

$C_6H_5 . C_6H_4PH_2 . HJ$.

Um diese Verbindung zu erhalten, wird das, wie oben angegeben, erhaltene Destillat mit einer wässrigen Lösung von Jodwasserstoffsäure übergossen und bis zum Schmelzen des Diphenyls erwärmt. Das Diphenyl wird dann im Scheidetrichter mit Äther ausgeschüttelt und von der gelblichen wässrigen Flüssigkeit getrennt. Im evakuierten Exsikkator wurde das Produkt mehrere Stunden stehen gelassen, wobei sich ein krystallinischer, gelber Körper ausschied, der aus Alkohol umkrystallisiert

wurde. An der Luft färbt sich dieser Körper sehr bald dunkel rotbraun.

Bei so geringer Ausbeute gelang es auch so noch nicht, die Verbindung vollkommen rein zu bekommen: eine Analyse ergab eine Differenz von 1,47 % für Jod.

---

## Über die Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Triphenylmethan bei Gegenwart von Aluminiumchlorid.

20 g Triphenylmethan wurden mit 15 g Phosphorchlorür und 3 g Aluminiumchlorid mehrere Tage am Rückflusskühler erhitzt. Gleich am Anfang, noch ehe das Phosphortrichlorid ins Sieden gekommen war, wurde die Flüssigkeit gelblich, später aber braunrot. Dann entwichen erhebliche Mengen Salzsäure.

Es wurde hier wie bei der Darstellung des Diphenylchlorphosphins verfahren: Der Inhalt des Kolbens wurde mit Petroläther ausgeschüttelt, und bei mässigem Luftzutritt 24 Stunden stehen gelassen. Das mitgerissene Chloraluminium setzte sich an den Gefäss-Wandungen fest, während die petrolätherische Lösung abgegossen wurde. Petroläther und Phosphortrichlorid wurden dann abdestilliert, worauf der Rückstand der fraktionierten Destillation im luftverdünnten Raum unterworfen wurde. Da auch hier wieder das bei 200—210° C. übergehende Triphenylmethan durch Erstarren die Fraktionsröhren verstopfte, so benutzte ich den von mir konstruierten Apparat.[1]

[1] s. Seite 19 dieser Abhandlung.

Zwischen 220 und 250 °C. schien das Chlorphosphin überzugehen, jedoch zersetzte sich bei dieser Temperatur schon der ganze Inhalt des Kolbens. Es wurde dann bei einigen anderen Versuchen, bei denen ich die Verhältnisse der Synthese variierte, — einmal verdünnte ich mit $PCl_3$, indem ich auf 20 g $CH(C_6H_5)_3$ 100 g des Phosphorchlorürs gab, — die Fraktion in einer verdünnten Kohlensäure-Atmosphäre ausgeführt, jedoch ohne von Erfolg gekrönt zu sein.

Ich suchte nun die triphenylmethanphosphinige Säure zu gewinnen und versetzte den braunen Rückstand des Kolbens einerseits und den Petrolätherauszug, aus welchem der Äther entfernt war, andererseits mit Wasser. Es trat bei beiden eine Reaktion ein, die naturgemäss bei dem festen Rückstand aus dem Kolben bei weitem heftiger war. Dieser letztere wurde ebenso behandelt, wie bei der entsprechenden Darstellung der diphenylsphosphinigen Säure angegeben ist, d. h. im Mörser mit Ammoniak verrieben und von den festen Teilen abgegossen. Bei den übrigen Operationen verhielt es sich dem Folgenden analog.

Das restierende Produkt aus dem Petrolätherauszug schied beim Übergiessen mit Wasser ein dickliches Öl aus, das teilweise zu Boden sank, teilweise an die Oberfläche stieg. Bald aber setzte es sich an den Gefässwandungen als dicke, weisslichgelbe klebrige Masse so fest, dass das Wasser ohne jeden Verlust abgegossen werden konnte. Das entstandene Produkt wurde nun mit Ammoniak aufgenommen, das unveränderte Triphenylmethan mit Äther ausgeschüttelt und von der anderen Flüssigkeit mit Hülfe eines Scheidetrichters getrennt. Aus der ammoniakalischen, ziemlich lebhaft opalisierenden Lösung fiel auf Zusatz von Salzsäure wiederum eine gelbliche Masse aus, die eine derartige Konsistenz annahm, dass ein Filtrieren unmöglich wurde. Ich erwärmte die

ganze Flüssigkeit etwas, wodurch sich wieder die klebrige Substanz an die Wände des Glases ansetzte und so ein Abgiessen des flüssigen Teils gestattete.

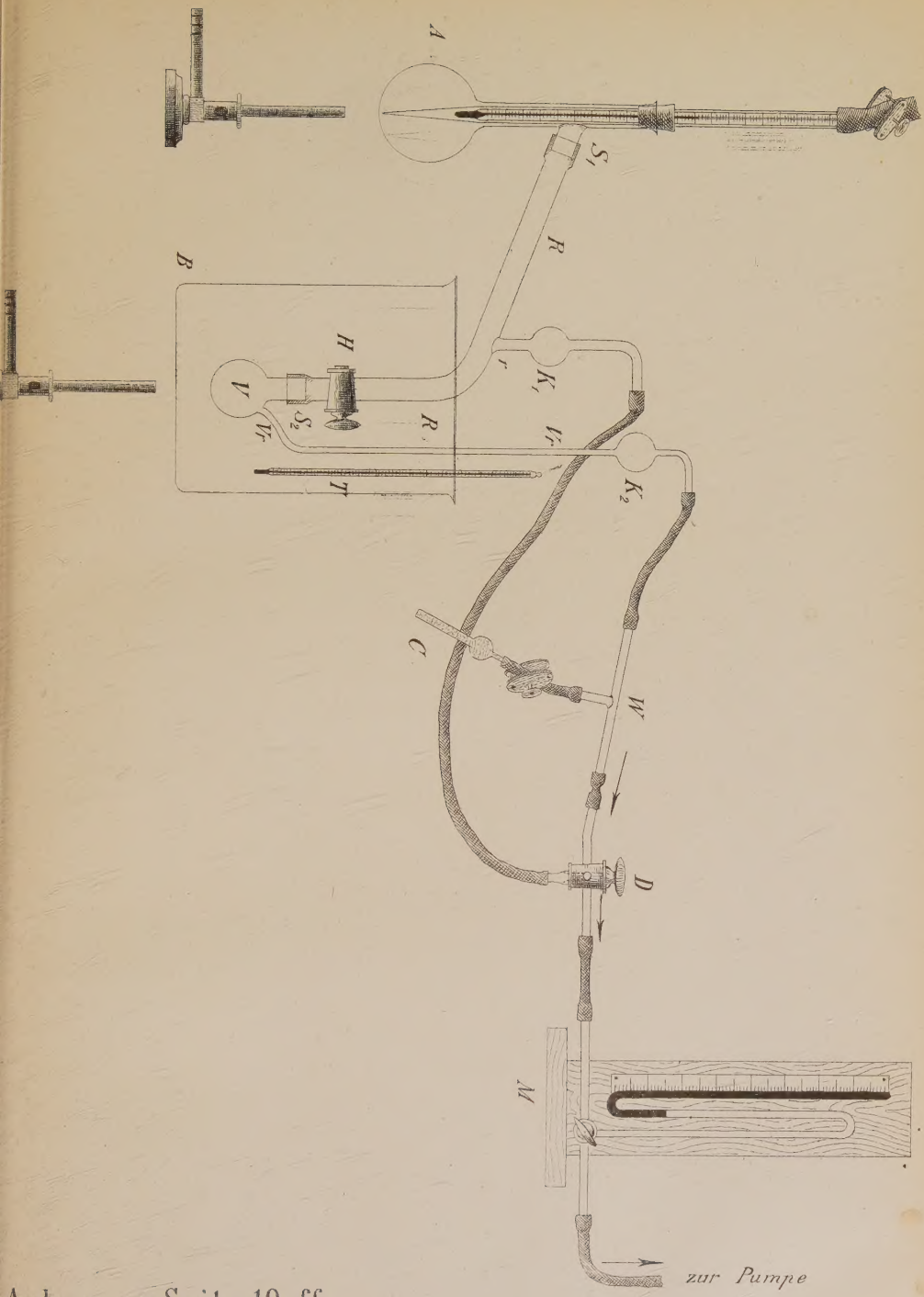
Ein Versuch, die klebrige Masse durch Lösen in Alkohol oder sonst auf den bekannten Arten zum Krystallisieren zu bringen, misslang.

Eine Phosphorbestimmung und eine Elementaranalyse ergaben, wie zu erwarten, keine zutreffenden Zahlen.

Die vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Landes-Universität Rostock auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. A. Michaelis ausgeführt.

Es möge mir gestattet sein, meinem hochverehrten Lehrer für seine rege Teilnahme, die er bei meinen Arbeiten durch das hülfreichste Entgegenkommen in liebenswürdiger Weise zu erkennen gab, auch an dieser Stelle meinen wärmsten Dank auszusprechen.

**Der Verfasser.**




Anlage zu Seite 19 ff.